

F14

Ion-exchange membrane for alcohol-based fuel cell

Patent number: DE19826702
Publication date: 1998-12-17
Inventor: BRUNEA JOHN A (FR)
Applicant: SOLVAY (BE)
Classification:
- international: C08F8/12; C08F8/36; C08F259/08; H01M8/02;
H01M8/10; C08F8/00; C08F259/00; H01M8/02;
H01M8/10; (IPC1-7): C08F8/36; C08F8/12; C08F259/08;
H01M8/02; C08F210/02; C08F212/08; C08F212/14;
C08F214/26; C08F259/08
- european: C08F8/12; C08F8/36; C08F259/08; H01M8/02E2;
H01M8/10E2
Application number: DE19981026702 19980616
Priority number(s): BE19970000517 19970616

Also published as:

JP11121020 (A)
FR2764606 (A1)
BE1011218 (A)
NL1009419C (C2)

Report a data error here**Abstract of DE19826702**

Production of an ion-exchange membrane comprising a polymer film comprises activating the film, grafting dissolved styrene and chloromethyl styrene on the film and functionalising the grafted groups by sulphonation using a sulphonation agent and then hydrolysing using a basic solution to give sulphonate groups on the styrene and alcohol groups on the chloromethyl styrene. The above obtained membrane, a separator and a fuel cell for alcohol-based fuel incorporating it are also claimed and the production of the separator by metallising the above membrane on both sides.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 26 702 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 26 702.9
⑳ Anmeldetag: 16. 6. 98
㉑ Offenlegungstag: 17. 12. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 8/36
C 08 F 8/12
C 08 F 259/08
H 01 M 8/02
// (C08F 259/08,
210:02,214:26,212:08,
212:14)

F14
DE 198 26 702 A 1

③① Unionspriorität:
00517 16. 06. 97 BE

⑦① Anmelder:
Solvay S.A., Brüssel/Bruxelles, BE

⑦④ Vertreter:
Lederer, Keller & Riederer, 80538 München

⑦② Erfinder:
Brunea, John A., Tavaux, FR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung einer Ionenaustauschermembran, die als Separator in einer Brennstoffzelle verwendbar ist
- ⑤⑦ Verfahren zur Herstellung einer Ionenaustauschermembran, die als Separator in einer Brennstoffzelle verwendbar ist, aus einem Film, der im wesentlichen aus wenigstens einem Polymer (vorzugsweise einem fluorierten Olefinpolymer) besteht, gemäß dem:
- (a) man den Film vorzugsweise durch Bestrahlung aktiviert,
 - (b) man anschließend auf den aktivierten Film in einem Lösungsmittel gelöste Styrol- und Chlormethylstyrolgruppen pfropft,
 - (c) man anschließend die so gepfropften Gruppen funktionalisiert, indem man eine Sulfonierung mittels einer Lösung, die ein Sulfonierungsmittel umfaßt, und dann eine Hydrolyse mittels einer basischen Lösung vornimmt, um auf den Styrolgruppen Sulfonatstellen und auf den Chlormethylstyrolgruppen Alkoholstellen zu bilden.
- Diese Membran wird vorteilhafterweise als Separator in mit Methanol gespeisten Brennstoffzellen verwendet.

DE 198 26 702 A 1



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschermembranen, die insbesondere als Separatoren in Brennstoffzellen verwendbar sind.

- 5 Die Brennstoffzellen ermöglichen es, elektrische Energie und Wärmeenergie mit einer hoher Ausbeute und einem verringerten Verschmutzungsgrad zu erzeugen, was sie für eine vielversprechende Zukunft bestimmt. Ihre extrem hohen Kosten verhindern jedoch eine ausgedehnte Verwendung, so daß jede Vereinfachung, die zu einer Verringerung ihrer Kosten führen kann, wünschenswert ist. Außerdem ist es wünschenswert, daß die Brennstoffzellen auf dem Gebiet der verwendbaren Brennstoffe nicht beschränkt sind und insbesondere mit Brennstoffen auf der Basis von gasförmigem Alkohol, insbesondere Methanol, gespeist werden können.

- 10 Ein bekannter Typ von Brennstoffzelle umfaßt als Hauptbestandteil eine polymere Austauschermembran für Ionen und genauer für Protonen, die die Rolle eines festen Elektrolyten spielt und die zwischen zwei Elektroden als Sandwich angeordnet ist: dieser Aufbau trennt zwei Kammern ab, in die auf gut bekannte Weise ein gasförmiger Brennstoff beziehungsweise Sauerstoffträger (Oxidationsmittel) gebracht werden, deren chemische Reaktion (Elektrooxidation) es ermöglicht, an den Elektroden einen elektrischen Strom zu gewinnen. Zu diesem Zweck wird die Membran zwischen zwei Elektroden gepreßt, die mit einem katalytischen Metall wie Platin beschichtet sind. Als Variante umfassen die Elektroden metallische Beschichtungen (beispielsweise aus Platin), die auf den Flächen der Membran in situ gebildet werden.

- 15 Zur Erinnerung, in einer mit Methanol gespeisten Brennstoffzelle (die im allgemeinen bei einer Temperatur in der Größenordnung von 50 bis 100°C betrieben wird) laufen an den Elektroden die folgenden Reaktionen ab:

20

an der Kathode: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

an der Anode: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$.

- 25 Die in einer solchen Brennstoffzelle als Separator verwendete Membran muß speziellen und strengen Anforderungen entsprechen, weil ihre physikalischchemischen Eigenschaften die Leistungen der Zelle beträchtlich beeinflussen. Wichtige Parameter sind insbesondere die Protonenleitfähigkeit und die Undurchlässigkeit für den Brennstoff.

- Die bekannten Membranen weisen im allgemeinen eine hohe Durchlässigkeit für Methanol auf, was für die Leistungen der Brennstoffzellen, die diesen Brennstoff verwenden, nachteilig ist. In der Tat bewirkt der Durchgang von Methanol durch die Membran von der anodischen Seite zur kathodischen Seite eine Depolarisation der Kathode und folglich ein Absinken der elektrischen Ausbeute der Zelle. Eine Erhöhung der Dicke würde es sicherlich ermöglichen, die Durchlässigkeit für Methanol zu verringern, würde aber als Folge eine zusätzliche Verringerung der elektrochemischen Leistungen der Membran bewirken.

- 30 Wichtige Faktoren, die die Durchlässigkeit einer Membran beeinflussen, sind die Art ihres Grundpolymers, ihre eventuelle Funktionalisierung und ihre eventuelle Vernetzung. Die Vernetzung, die die Durchlässigkeit verringert, beeinträchtigt die mechanischen Eigenschaften der Membran negativ, wenn sie etwa 10% übersteigt. Außerdem können die Art des Grundpolymers der Membran und ihre Funktionalisierung die Leichtigkeit, darauf im Hinblick auf die Bildung der Elektroden eine metallische Beschichtung aufzutragen, sowie die Eigenschaften dieser Beschichtung beeinflussen.

- Das Dokument US 4608393 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ionenaustauschermembranen, bei dem ein gegebenenfalls fluoriertes Olefinpolymer mit einem Gemisch von Styrol, Chlormethylstyrol und Divinylbenzol (in Abwesenheit von Lösungsmitteln) getränkt wird und diese Verbindungen anschließend unter Copolymerisation zuerst durch Bestrahlung mittels einer ionisierenden elektromagnetischen Strahlung, dann durch Erhitzen in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators aufgepfropft werden. Schließlich werden, beispielsweise durch Sulfonierung, Ionenaustauscherguppen eingeführt. Dieses Verfahren ist wegen der großen Anzahl von Schritten und der großen Anzahl von Reaktanten von einer großen Komplexität. Außerdem betrifft dieses Dokument weder speziell die Brennstoffzellen noch die Probleme der Protonenleitfähigkeit und der Undurchlässigkeit für gasförmige Brennstoffe, die für sie typisch sind. Angesichts der in diesem Dokument beschriebenen Arbeitsweise ist es außerdem wahrscheinlich, daß die erhaltene Membran auf mechanischem Gebiet relativ schwach ist (wie es die Notwendigkeit, sie während ihrer Behandlung zwischen zwei Polyesterfolien einzubinden, erkennen läßt), was sie für eine Verwendung in einer industriellen Brennstoffzelle unbrauchbar macht.

- 50 Man hat jetzt gefunden, daß man, indem man zu den Protonen leitenden Gruppen andere spezielle Gruppen durch Pfropfen in die Membran einfügt, nicht nur eine Verringerung der Durchlässigkeit der Membran für Methanol erhält, sondern man außerdem auf überraschende Weise gleichzeitig ihre katalytische Aktivität erhöht, was es ermöglicht, die Menge an katalytischem Metall, die pro Flächeneinheit der Elektroden oder der Membran zu verwenden ist, und folglich die Kosten dieser letzteren zu verringern.

- 55 Genauer betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Ionenaustauschermembran, die als Separator in einer Brennstoffzelle verwendbar ist, aus einem Film, der im wesentlichen aus wenigstens einem Polymer besteht, gemäß dem:

- (a) man den Film aktiviert,
60 (b) man anschließend auf den aktivierten Film in einem Lösungsmittel gelöste Styrol- und Chlormethylstyrolgruppen pfropft,
(c) man anschließend die so aufgepfropften Gruppen funktionalisiert, indem man eine Sulfonierung mittels einer Lösung, die ein Sulfonierungsmittel umfaßt, und dann eine Hydrolyse mittels einer basischen Lösung vornimmt,

- 65 um auf den Styrolgruppen Sulfonatstellen und auf den Chlormethylstyrolgruppen Alkoholstellen zu bilden.

Der zu Anfang verwendete Film kann im wesentlichen aus einem oder mehreren beliebigen Polymeren bestehen, sofern sie geeignete mechanische Eigenschaften aufweisen und sich für die oben beschriebenen Schritte (a), (b) und (c) eignen. Vorzugsweise besteht der Film ausschließlich aus einem oder mehreren solcher Polymere, das heißt, daß er keinen



Zusatz oder Füllstoff enthält.

Vorteilhafterweise ist das Polymer ein fluoriertes Olefinpolymer. Die fluorierten Olefinpolymere weisen in der Tat eine gute chemische Beständigkeit auf und halten eine hohe Verwendungstemperatur aus. Es handelt sich im wesentlichen um Polymere auf der Basis von Vinylidenfluorid (VF_2) oder anderen perfluorierten Monomeren: beispielsweise PVDF (Homopolymer), Polytetrafluorethylen (PTFE), die Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymere, die Copolymere des Tetrafluorethylens mit einem perfluorierten Vinylester ($\text{CF}(\text{OR})$), worin R eine perfluorierte Alkoxidgegruppe bezeichnet, oder auch TEFLON®PFA. Es ist bevorzugt, daß das fluorierte Olefinpolymer im wesentlichen aus Ethylen und Tetrafluorethylen (ETFE-Copolymere) und ganz besonders aus 40 bis 60% Ethylen und 60 bis 40% Tetrafluorethylen besteht.

Ein Film, der aus einem oder mehreren dieser Polymere besteht, kann durch jedes zu diesem Zweck bekannte Verfahren, beispielsweise durch Kalandrieren oder Flachdüsenextrusion und einem eventuellen anschließenden Schritt zum Recken, hergestellt werden. Die Membranen, die in den Brennstoffzellen als Separatoren verwendet werden, haben im allgemeinen eine Dicke in der Größenordnung von 30 bis 130 μm .

Die Aktivierung (a) hat das Ziel, das spätere Pfropfen von Gruppen zu ermöglichen, die für die Oberfläche des Films geeignet sind, der, wie alle Gegenstände auf der Basis von fluorierten Polymeren, eigentlich eine sehr geringe Reaktivität aufweist. Diese Aktivierung umfaßt vorteilhafterweise wenigstens einen Schritt der Bestrahlung mittels einer ionisierenden Strahlung, beispielsweise beta- und/oder gamma-Strahlung, vorzugsweise in Gegenwart von Luft. Alternativ kann die Aktivierung auf chemischem Weg ausgeführt werden.

Die Aktivierung (a) muß vor dem Beginn des Pfropfens (b) beendet sein. Diese beiden Schritte können gegebenenfalls durch mehrere Tage getrennt sein; in einem solchen Fall ist es vorteilhaft, den aktivierten Film bei niedriger Temperatur (vorzugsweise bei weniger als -10°C) aufzubewahren, was einen übermäßigen Abfall der Reaktivität des Films im Verlauf der Zeit verhindert.

Andere Gruppen als Styrol und Chlormethylstyrol können gegebenenfalls auf den Film gepfropft werden. Als zusätzliches Comonomer kann man insbesondere Verbindungen verwenden, die wenigstens eine (polymerisierbare) Doppelbindung und eine Gruppe enthalten, die später sulfoniert werden kann. Die ionisierten Verbindungen – wie die Sulfonate – sind ausgeschlossen, weil sie eine elektrostatische Sperre bilden würden, die sich der Fortsetzung des Pfropfens entgegenstellen würde. Als Beispiel für ein verwendbares zusätzliches Comonomer kann man das Glycidylmethacrylat anführen, das den Vorteil bietet, zur Bildung von Gruppen zu führen, die hydrophile Eigenschaften aufweisen.

Das Pfropfen (b) läuft im allgemeinen in flüssiger Phase ab, wobei das Styrol (nachstehend "St" genannt) und das Chlormethylstyrol (nachstehend "CMS" genannt) sowie das oder die eventuellen anderen Comonomere (nachstehend "X" genannt) in einem geeigneten Lösungsmittel, wie beispielsweise Ethanol, Methanol oder Dimethylformamid, gelöst sind. Das Pfropfen läuft im allgemeinen bei einer Temperatur von 60 bis 90°C und während etwa 1/2 h bis 8 h ab. Es ist vorteilhaft, ein Gesamtgewicht an St und CMS zwischen 25 und 120% und vorzugsweise zwischen 40 und 60% des Anfangsgewichts des Films aufzupfropfen. Die Gesamtmenge an St und CMS, bezogen auf das Gesamtvolumen der Lösung, übersteigt vorzugsweise 60% nicht. Sehr gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das Volumenverhältnis Styrol:Chlormethylstyrol in der Pfropflösung zwischen 60 : 40 und 85 : 15 liegt.

Es ist vorteilhaft, daß der Film teilweise vernetzt ist. Zu diesem Zweck ist es vorteilhaft, daß die Pfropflösung außerdem 1 bis 15 Vol-% eines oder mehrerer Vernetzungsmittel umfaßt, wie beispielsweise Divinylbenzol, Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat oder ein Ethylen-Glykol-Dimethacrylat.

Die Funktionalisierung (c) umfaßt einen ersten Schritt zur Sulfonierung und einen zweiten Schritt zur Hydrolyse.

Die Sulfonierung beeinträchtigt das CMS nicht, aber ermöglicht es, Sulfonreste (beispielsweise SO_2Cl) an die St-Gruppen zu fixieren. Sie besteht darin, den gepfropften Film mit einer Lösung eines Sulfonierungsmittels, wie Chlorsulfonsäure, Schwefelsäure oder Oleum (Gemisch von Schwefelsäure und SO_2), gegebenenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise einem chlorierten organischen Lösungsmittel, das gegenüber der Sulfonierung inert ist, wie Dichlorethan oder CCl_4 , in Kontakt zu bringen. Die Konzentration des Sulfonierungsmittels beträgt im allgemeinen 4 bis 30 Vol-%. Gegebenenfalls können mehrere verschiedene Sulfonierungsmittel gemeinsam verwendet werden. Die Sulfonierung läuft im allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 50°C ab. Ihre Dauer beträgt üblicherweise 1 bis 12 h.

Die Hydrolyse erfolgt getrennt, nach der Sulfonierung. Vorzugsweise wird der Film nach der Sulfonierung und vor der Hydrolyse gewaschen (beispielsweise mit Wasser gespült), um die eventuellen Rückstände von Sulfonierungsmittel(n) im wesentlichen zu entfernen. Die Hydrolyse ermöglicht es, die Sulfonreste, die an die St-Gruppen fixiert sind, in SO_3^- -Gruppen umzuwandeln und die CH_2Cl -Reste der CMS-Gruppen in CH_2OH -Reste umzuwandeln. Die verwendete basische Lösung kann durch Auflösen einer basischen Verbindung, wie einer Base oder eines basischen Salzes, erhalten werden. Man bevorzugt die Verwendung einer Base und insbesondere von Natriumhydroxid (NaOH). Gegebenenfalls können mehrere basische Verbindungen gemeinsam verwendet werden. Der pH der basischen Lösung beträgt vorteilhafterweise mehr als 9. Die Hydrolyse läuft im allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 50°C ab. Ihre Dauer beträgt üblicherweise 4 bis 8 h.

Die Erfindung betrifft auch eine Ionenaustauschermembran, die mittels des oben beschriebenen Verfahrens erhalten werden kann.

Die so erhaltenen Ionenaustauschermembranen können als Separatoren in einer Brennstoffzelle so wie sie sind verwendet werden, indem man sie zwischen zwei mit einem katalytischen Metall oder Legierung beschichteten Elektroden einbindet. Bei einer vorteilhaften Ausführungsform trägt die erfindungsgemäße Membran auf jeder Seite eine metallische Beschichtung, die eine Elektrode darstellt. Diese Beschichtung kann durch Abscheidung von Mikropartikeln eines katalytischen Metalls oder Legierung auf jeder Seite der Membran erhalten werden. Die katalytischen Metalle oder Legierungen, die zu diesem Zweck verwendet werden sind in diesem Zusammenhang gut bekannt. Die Metalle der Gruppe des Platins und ihre Legierungen eignen sich gut. Platin, gegebenenfalls kombiniert mit Ruthenium, ist besonders vorteilhaft. Die Techniken, die für die Durchführung einer solchen Abscheidung von katalytischen Mikropartikeln verwendbar sind, sind in dem Zusammenhang der Brennstoffzellen gut bekannt; sie kann insbesondere durch Ausfällen erfolgen.

Man hat festgestellt, daß die gemäß der Erfindung hergestellten Membranen, sich besonders gut für eine solche Ab-



scheidung von Teilchen eignen, das heißt, daß man auf ihrer Oberfläche eine Teilchenmenge abscheiden kann, die höher ist als diejenige, die auf der Oberfläche der bekannten Membranen abgeschieden werden kann. Man hat auch festgestellt, daß bei gleichen Mengen an katalytischem Metall pro Flächeneinheit die elektrochemischen Eigenschaften der gemäß der Erfindung erhaltenen Membranen besser sind; es ist folglich möglich, die Menge an verwendetem katalytischem Metall zu verringern, ohne den elektrochemischen Eigenschaften zu schaden, was angesichts des extrem hohen Preises solcher Metalle besonders interessant ist.

Zu diesem Zweck betrifft ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Separators für eine Brennstoffzelle aus einem Film, der im wesentlichen aus wenigstens einem Polymer besteht, bei dem:

- (a) man den Film durch ein erfindungsgemäßes Verfahren, so wie oben beschrieben, in eine Ionenaustauschermembran umwandelt,
- (b) man dann jede der beiden Seiten der so erhaltenen Membran metallisiert.

Vorteilhafterweise metallisiert man die Membran mittels einer Legierung, die mehrheitlich aus Platin und Ruthenium besteht.

Die so erhaltenen Separatoren weisen sehr vorteilhafte Eigenschaften auf, insbesondere wenn man sie in Brennstoffzellen verwendet, die mit Methanol gespeist werden. Insbesondere weisen sie eine gute mechanische Festigkeit, eine gute Protonenleitfähigkeit, eine geringe Durchlässigkeit für Methanol und eine gute elektrochemische Aktivität auf. Ihre Durchlässigkeit für Methanol ist insbesondere niedriger als diejenige der Membranen NAFION® 117 (DU PONT) der gleichen Dicke.

Die Erfindung betrifft auch einen Separator für eine Brennstoffzelle, der mittels des oben erwähnten Verfahrens erhalten werden kann.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Herstellung von mit Methanol betriebenen Brennstoffzellen, die, verglichen mit einer vergleichbaren Zelle, die Separatoren auf der Basis des Polymers NAFION® 117 verwendet, eine höhere Energiedichte von nahe 70% aufweisen.

Zu diesem Zweck betrifft ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Brennstoffzelle, die einen Separator, so wie oben beschrieben, umfaßt, die mit einem Brennstoff auf Alkoholbasis und insbesondere auf der Basis von Methanol gespeist wird.

BEISPIELE

Die folgenden Beispiele erläutern das Verfahren der Erfindung auf nicht beschränkende Weise. Die Beispiele 2 bis 5 sind erfindungsgemäß, und die Beispiele 1R und 6R werden als Vergleich angegeben.

Die Beispiele 1R bis 5 wurden unter Verwendung von Filmen verschiedener Dicken durchgeführt, die für die Beispiele 1R-4 aus PVDF und für das Beispiel 5 aus einem ETFE-Copolymer (das 50 Mol-% Ethylen enthält) bestehen. Die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Dicken sind diejenigen der verwendeten Filme; die Dicke der aus diesen Filmen erhaltenen Membranen kann um etwa 50% dieser Werte höher sein. Diese Filme wurden zuallererst mit einem Elektronenstrahl (10 kGy) in Gegenwart von Luft bestrahlt. Sie wurden dann in einem Reaktor, aus dem der Sauerstoff vorher evakuiert worden war (unter Stickstoff), durch Eintauchen in eine Pflöpfung bei etwa 70°C etwa 5 h lang gepfropft. Diese Lösung umfaßte außer einem Lösungsmittel (Ethanol) Styrol und im allgemeinen CMS in verschiedenen Verhältnissen (außer in Beispiel 1R, wo das CMS weggelassen wurde). Außerdem war Divinylbenzol als Vernetzungsmittel vorhanden. Die realisierten Pflöpfungsgrade und die Mengen an verwendeten Vernetzungsmitteln sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

Anschließend wurde mittels einer Lösung mit 10 Vol-% Chlorsulfonsäure in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur 8 h lang eine Sulfonierung ausgeführt.

Nach Spülen mit Wasser wurden die Filme schließlich etwa 8 h lang bei 60°C einem Hydrolyseschritt mittels einer NaOH-Lösung (0,5N) unterzogen.

Das Beispiel 6R wurde zum Vergleich unter Verwendung einer relativ dicken Membran NAFION® 117, die Sulfonatgruppen umfaßte, durchgeführt; diese Membran wurde nicht gepfropft und keinem Sulfonierungsschritt unterzogen.

Nach einer Metallisierung, die einen Schritt zur Abscheidung von Platin aus einer Lösung von Platinnitrat ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$) (10^{-2}M) während 40 min bei 25°C und einen Schritt zur Reduktion während 4 h mittels NaBH_4 umfaßte, wurden die elektrochemischen Eigenschaften der so erhaltenen Membranen durch cyclische Voltammetrie gemessen. Die letzte Spalte faßt die gemessenen elektrochemischen Eigenschaften qualitativ zusammen, wobei gleichzeitig das Niveau und die Veränderung der elektrochemischen Aktivität der Membranen im Verlauf der Zeit (auf Basis von potentiostatischen Kurven) sowie die Schwellenspannung für die Oxidation des Methanols berücksichtigt werden.

Die folgende Tabelle faßt die Arbeitsbedingungen und die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Die mit " $P \cdot E^2$ " betitelte Spalte enthält das Ergebnis der Multiplikation der Durchlässigkeit mit dem Quadrat der Dicke, so daß Vergleiche ermöglicht werden.



Beispiel	Polymer Dicke	Pfropfungs- grad (Gew.-%)	CMS/St	Ver- netzungs- mittel (%)	Durchlässigkeit für Methanol (M/min/cm ²)	P.E ²	abge- schiedenes Pt (mg/cm ²)	elektro- chemische Eigenschaften
1R	PVDF 50 µm	40	0/100	1,5	2,6·10 ⁻⁵	0,065	0,25	-----
2	idem	33	10/90	1,5	2,2·10 ⁻⁵	0,055	0,36	+
3	idem	29	25/75	1,5	1,4·10 ⁻⁵	0,035	0,5	++++
4	idem	31	50/50	1,5	1,1·10 ⁻⁵	0,028	0,9	++
5	ETFE 50 µm	35	25/75	5	0,6·10 ⁻⁵	0,015	0,45	+++
6R	NAFION® 117 175 µm				1,3·10 ⁻⁵	0,398	2,07	-

Der beste Kompromiß zwischen der Undurchlässigkeit für Methanol und den elektrochemischen Eigenschaften wird für das Beispiel 3 erhalten.

Man stellt fest, daß das Verfahren der Erfindung es ermöglicht, extrem verringerte Durchlässigkeiten für Methanol zu erreichen, ohne auf hohe Vernetzungsgrade noch auf hohe Dicken zurückgreifen zu müssen.

Man stellt auch fest, daß das Verfahren der Erfindung es leicht ermöglicht, Membranen zu erhalten, die höhere Lei-



stungen aufweisen als diejenigen der Membranen NAFION® 117, bei denen man feststellt, daß sie jedoch mit einer sehr großen Menge an Platin beschichtet waren (siehe Spalte "abgeschiedenes Pt" der Tabelle).

Diese Versuche haben gezeigt, daß die elektrochemischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Membranen insbesondere bezüglich der Elektroaktivität und der zeitlichen Stabilität des Stroms ausgezeichnet sind.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Ionenaustauschermembran, die als Separator in einer Brennstoffzelle verwendbar ist, aus einem Film, der im wesentlichen aus wenigstens einem Polymer besteht, gemäß dem:
 - (a) man den Film aktiviert,
 - (b) man anschließend auf den aktivierten Film in einem Lösungsmittel gelöste Styrol- und Chlormethylstyrolgruppen pfpöpft,
 - (c) man anschließend die so aufgepfropften Gruppen funktionalisiert, indem man eine Sulfonierung mittels einer Lösung, die ein Sulfonierungsmittel umfaßt, und dann eine Hydrolyse mittels einer basischen Lösung vornimmt,
- um auf den Styrolgruppen Sulfonatstellen und auf den Chlormethylstyrolgruppen Alkoholstellen zu bilden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Polymer ein fluoriertes Olefinpolymer ist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem das fluorierte Olefinpolymer im wesentlichen aus Ethylen und Tetrafluorethylen besteht.
4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Aktivierung durch Bestrahlung mittels einer ionisierenden Strahlung durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Volumenverhältnis Styrol : Chlormethylstyrol in der Pfpöpfösung zwischen 60 : 40 und 85 : 15 liegt.
6. Verfahren zur Herstellung eines Separators für eine Brennstoffzelle aus einem Film, der im wesentlichen aus wenigstens einem Polymer besteht, bei dem:
 - (a) man durch ein Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche den Film in eine Ionenaustauschermembran umwandelt,
 - (b) man dann jede der beiden Seiten der so erhaltenen Membran metallisiert.
7. Verfahren gemäß dem vorhergehenden Anspruch, bei dem man die Membran mittels einer Legierung metallisiert, die mehrheitlich aus Platin und Ruthenium besteht.
8. Ionenaustauschermembran, die mittels des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 erhalten werden kann.
9. Separator für eine Brennstoffzelle, der mittels des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7 erhalten werden kann.
10. Brennstoffzelle, die einen Separator gemäß dem vorhergehenden Anspruch umfaßt, die mit einem Brennstoff auf Alkoholbasis gespeist wird.

40

45

50

55

60

65

